

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-194703

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

51)Int.Cl.

C01B 3/40  
B01J 23/78

21)Application number : 09-001895

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOL

22)Date of filing : 09.01.1997

(72)Inventor : HAYAKAWA TAKASHI  
TAKEHIRA KATSUOMI  
SUZUKI KUNIO  
SHIMIZU MASAO  
HAMAKAWA SATOSHI  
SHIOZAKI RYUJI  
SUZUKI SHU

## 54) CATALYST FOR PRODUCING SYNTHESIS GAS AND PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS

## 57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst capable of producing a small amount of carbon in a catalyst for producing a synthesis gas according to an oxidizing reaction of a lower hydrocarbon with carbon dioxide as an oxidizing agent and to provide a method for producing the synthesis gas using the catalyst.

SOLUTION: A catalyst comprising a compound metallic oxide, containing an alkaline earth metal, titanium and nickel at substantially 1/1 atomic ratio of the alkaline earth metal to the titanium in which the alkaline earth metal and titanium form a perovskite structure is used in a method for producing a synthesis gas according to an oxidizing reaction of a lower saturated hydrocarbon with carbon dioxide. The catalyst for producing the synthesis gas according to the oxidizing reaction of the lower saturated hydrocarbon with the carbon dioxide as the oxidizing agent comprises the compound metallic oxide containing the alkaline earth metal, titanium and nickel at substantially 1/1 atomic ratio of the alkaline earth metal to the titanium in which the alkaline earth metal and the titanium form the perovskite structure.

## LEGAL STATUS

Date of request for examination] 09.01.1997

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application

inverted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 3086867

Date of registration] 14.07.2000

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision rejection]

Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-194703

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 3/40

C 0 1 B 3/40

B 0 1 J 23/78

B 0 1 J 23/78

M

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-1895

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月9日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 早川 孝

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 竹平 勝臣

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 鈴木 邦夫

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(74) 指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ガスの製造用触媒及び合成ガスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 二酸化炭素を酸化剤とする低級炭化水素の酸化反応による合成ガスの製造用触媒において、炭素析出量の少ない触媒を提供するとともに、それを用いた合成ガスの製造方法を提供する。

【解決手段】 低級飽和炭化水素と二酸化炭素との酸化反応による合成ガスの製造方法において、アルカリ土類金属とチタンとニッケルを含有し、アルカリ土類金属とチタンとの原子比が実質的に1/1であり、且つ該アルカリ土類金属とチタンはペロブスカイト構造を形成している複合金属酸化物からなる触媒を用いることを特徴とする合成ガスの製造方法。アルカリ土類金属とチタンとニッケルを含有し、アルカリ土類金属とチタンとの原子比が実質的に1/1であり、且つ該アルカリ土類金属とチタンはペロブスカイト構造を形成している複合金属酸化物からなることを特徴とする低級飽和炭化水素の二酸化炭素を酸化剤として用いた酸化反応による合成ガス製造用触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級飽和炭化水素と二酸化炭素との酸化反応による合成ガスの製造方法において、アルカリ土類金属とチタンとニッケルを含有し、アルカリ土類金属とチタンとの原子比が実質的に1/1であり、且つ該アルカリ土類金属とチタンはペロブスカイト構造を形成している複合金属酸化物からなる触媒を用いることを特徴とする合成ガスの製造方法。

【請求項2】 アルカリ土類金属とチタンとニッケルを含有し、アルカリ土類金属とチタンとの原子比が実質的に1/1であり、且つ該アルカリ土類金属とチタンはペロブスカイト構造を形成している複合金属酸化物からなることを特徴とする低級飽和炭化水素と二酸化炭素との酸化反応による合成ガス製造用触媒。

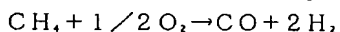
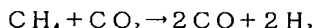
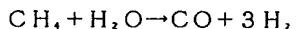
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、天然ガスの主成分である低級飽和炭化水素、とりわけメタンを二酸化炭素で酸化することにより、合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）を製造する方法及びそれに用いる触媒に関する。さらに詳しくは、低級飽和炭化水素と炭酸ガスの混合ガスを高温下、触媒上に流通させて合成ガスを製造する際に、触媒上への炭素の析出を抑制して活性を長時間持続できる方法及びそれに用いる触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】反応性に乏しいために工業的な利用が難しい天然ガスの主成分である低級飽和炭化水素、とりわけ\*



合成ガスは、アンモニア、メタノールあるいは酢酸の原料として、さらに石油精製や燃料電池の燃料に用られる。また、合成ガスはフィッシュートロブシュ法によってガソリンに変換できる。

【0003】現在工業的に実施されている合成ガスの製造法は、主にアルミナ担持ニッケル触媒上で進行する前記式(1)のスチームリフォーミング反応によっている。しかし、この反応を行うためには、多量の水蒸気を発生させる装置をプラント内に設置しなければならないので、プラントが大型になるという問題点がある。これに対し前記式(2)の反応は、水蒸気を必要としないのでプラントが小型化できる利点がある。この反応に触媒を用いると、反応温度800℃以下でも反応が進行することが知られているが、高価な貴金属が触媒の必須成分として必要であるという問題点がある（アシュクロフトら、NATURE, 352, 225 (1991)）。安価なアルミナ担持ニッケル触媒でも前記式(2)の反応に有効であるが、触媒上に炭素が析出して活性が低下するために、長時間にわたる使用ができないという問題点

\* けメタンから、化学的変換によって工業原料を効率よく製造できる技術の開発は、石油由来製品の原料を天然ガスに転換することが可能となるので、極めて重要である。炭酸ガスは、利用価値がないために環境中に排出され地球温暖化の元凶物質となっているので、これの再利用技術は地球環境対策として極めて重要な技術となる。メタンを酸化して化学工業原料に利用可能な化合物に変換する方法としては、主に次の3つが知られている。

(1) メタンと酸素の混合ガスを温度700℃以上の触媒上に流通して、酸化カップリング反応によりエタンとエチレンを製造する方法。この反応の触媒としては、金属酸化物のいくつかの組み合わせからなる数多くの種類の触媒が見いだされている（ソコロフスキーら、Catal. Today; 14, 415 (1992)）。しかし、エタンとエチレンの収率を上げることは難しく、これまでに得られているエタンとエチレンの最大収率は25%程度であり、実用化の域には達していない。

(2) メタンと酸素の混合ガスからメタノールを製造する方法。例えば圧力50Kg/cm<sup>2</sup>、温度350℃の反応条件下に混合ガスを流すと、無触媒反応が進行して収率9%程度でメタノールが得られる（ゲッサーら、Appl. Catal., 57, 45 (1990)）。しかし、この方法は、高温、加圧下で行うために、極めて危険性が高いという問題点がある。また常圧の触媒反応では、メタノール収率はさらに低い。

(3) メタンと酸素、メタンと水蒸気及びメタンと二酸化炭素の混合ガスから合成ガスを製造する方法。これらの反応をそれぞれ式で示すと、以下の通りである。



がある（アシュクロフトら、NATURE, 352, 225 (1991)）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低級炭化水素と二酸化炭素との酸化反応による合成ガスの製造用触媒において、炭素析出量の少ない触媒を提供するとともに、それを用いた合成ガスの製造方法を提供することをその課題とする。

## 【0005】

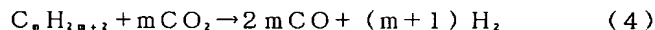
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、低級炭化水素と二酸化炭素との酸化反応による合成ガスの製造方法において、アルカリ土類金属とチタンとニッケルを含有し、アルカリ土類金属とチタンとの原子比が実質的に1/1であり、且つ該アルカリ土類金属とチタンはペロブスカイト構造を形成している複合金属酸化物からなる触媒を用いることを特徴とする合成ガスの製造方法が提供される。また、本発明によれば、アルカリ土類金属とチタン

とニッケルを含有し、アルカリ土類金属とチタンとの原子比が実質的に1/1であり、且つ該アルカリ土類金属とチタンはペロブスカイト構造を形成している複合金属酸化物からなることを特徴とする低級炭化水素と二酸化炭素との酸化反応による合成ガスの製造用触媒が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のアルカリ土類金属とチタンとニッケルを含有する複合酸化物からなる触媒において、アルカリ土類金属とチタンとの原子比が実質的に1/1であることが必要であり、これによって炭素析出の減少された触媒を得ることができる。ニッケルの使用量は特に制約されないが、通常、チタンに対する原子比で0.05~1、好ましくは0.01~0.04である。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられ、好ましいアルカリ土類金属はバリウム、ストロンチウム又はカルシウム、あるいはそれらの組み合わせである。本発明の触媒において、アルカリ土類金属とチタンはペロブスカイト型酸化物(MTiO<sub>3</sub>、M:アルカリ土類金属)を形成し、ニッケルはそのペロブスカイト型酸化物の表面部又は内部に存在する。この場合のニッケルは酸化ニッケル(NiO)等のニッケル化合物であることができるが、好ましくは金属ニッケルである。

【0007】本発明の触媒を好ましく調製するには、先ず、クエン酸とエチレングリコールを含んだ水溶液にアルカリ土類金属、チタン及びニッケルをそれぞれ溶解した溶液を調製して、これらを原液とする。これらの原液を所定量採取して混合し、ロータリーエバポレーター中で\*



(式中、mは1~4の数を表す)

【0010】低級飽和炭化水素としては、炭素数1~4のもの、例えば、メタン、エタン、プロパン又はブタン等が挙げられる。これらの低級飽和炭化水素は単独又は混合物の形態で用いられる。二酸化炭素の使用割合は、任意で行うことができるが、原料炭化水素がメタンの場合にはメタン1モルに対して、1モル以上にするのがよい。反応温度は650~1500℃、好ましくは750~1000℃である。反応圧力は常圧又は加圧であっても良い。反応方式は固定床及び流動床等のいずれの方式も採用することができる。

【0011】

【実施例】次に本発明を、実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何等限定されるものではない。

【0012】実施例1

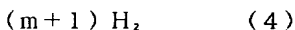
先ず、触媒成分の原液を以下の手順で調製した。クエン酸63gとエチレングリコール56mlを約350mlの水に溶かし、この水溶液に炭酸カルシウム10gを徐々に溶解後、全量を水で500mlとした溶液をカルシ

\* 加温しながら濃縮する。濃縮液をビーカーに移してホットプレート上で乾固する。このものを空气中300℃に加熱して有機物を分解飛散させ、さらに500℃で焼成して残存有機物を総て除去する。ここで得られた固形物を粉末にした後、再度電気炉に入れて、空气中850℃で焼成し、複合酸化物とする。また、上記手順でアルカリ土類金属とチタンから成るペロブスカイト型酸化物を先ず調製して、これに所定量のニッケル原液をロータリーエバポレーター中で含浸させた後、上記と同じ手順で触媒を調製する。これらの複合金属酸化物のX線回折図は、アルカリ土類金属とチタンから成るペロブスカイト型酸化物、および酸化ニッケルに帰属される回折パターンを示す。

【0008】本発明において、複合金属酸化物を無機担体に担持して、原料混合ガスとの接触面積を大きくすることもできる。担体としては、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア等の多孔性物質が挙げられる。担持方法は、複合金属酸化物の原料原液の混合液を用いて、通常行われる混練や含浸で行えばよい。

【0009】本発明の触媒を用いて合成ガスを製造するには、低級炭化水素と二酸化炭素との混合ガスを触媒と接触させる。この場合、混合ガスを触媒に接触させる前に触媒をメタンや水素で予め触媒上のニッケル成分を金属状態のニッケルに保持するのが好ましい。また、このニッケル成分の還元は、混合ガスの温度を750℃以上に保持し、これを触媒と接触させることによって行うことができる。本発明の合成ガスの製造反応は次式により表される

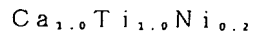
【化1】



ウム原液とした。クエン酸105gとエチレングリコール112mlを約350mlの水に溶かし、この水溶液にオルトチタン酸テトライソプロピル28.4gを加える。溶液を激しく攪拌すると、生じた白色沈殿は徐々に溶解して透明な溶液となる。これに水を加えて全量を500mlとしたものをチタン原液とした。クエン酸42gとエチレングリコール56mlを約250mlの水に溶かし、これに硝酸ニッケル6水和物29.1gを加えて、ロータリーエバポレーター中90℃で攪拌する。数時間後黄褐色のガスが発生し、このガスの発生が止まった時点で、液体に水を加えて全量を250mlとし、これをニッケル原液とした。

【0013】かくして得られた原液から次の手順で触媒を調製した。カルシウム原液50ml、チタン原液50ml及びニッケル原液5mlを混合し、ロータリーエバポレーターで濃縮した後にホットプレート上で乾固する。これを電気炉に入れて空气中500℃に加熱して、5時間焼成する。ここで得られた固形物を乳鉢で粉末にし、良く混合する。再度空气中850℃で5時間焼成し、得られた複合酸化物を触媒として反応に供した。この複合

金属酸化物中の金属は、次の組成式で表されるもので、カルシウムとチタンとはペロブスカイト型酸化物を形成していることが確認された。



【0014】反応は、触媒0.15gを充填した石英反応管に、窒素を1.4リットル/時間の流速で流しながら昇温し、850℃に達した時点でメタンを1.0リットル/時間の流速で窒素ガスに加え、1時間経過の後さ\*

＊らに二酸化炭素を1.0リットル/時間に加えた時点まで反応の開始時間とした。反応開始6時間経過後の反応管出口ガスを採取してガスクロマトグラフィーにかけた。生成物は一酸化炭素と水素が大部分で、他は少量の水であった。この分析から窒素を内部標準にして反応成績を計算して表1に示した。表中の、一酸化炭素の収率及び水素の収率は次の式から計算した。

【数1】

$$\text{一酸化炭素収率(\%)} = \frac{\text{一酸化炭素のモル数}}{\text{原料ガス中のメタンと二酸化炭素のモル数の和}} \times 100$$

【数2】

$$\text{水素収率(\%)} = \frac{\text{水素のモル数}}{\text{原料メタンのモル数}} \times 1/2 \times 100$$

【0015】反応後、メタンと二酸化炭素を止めて窒素のみを流しながら触媒を室温まで冷却した後、再度窒素を空気に切り替えて温度を2.5℃/分の速度で上昇させた。25℃毎に反応管出口ガス中の二酸化炭素を分析し、この二酸化炭素が検出されなくなるまで温度を上昇させた。この分析結果から、触媒上に蓄積した触媒重量当たりの炭素量を計算して表1に示した。

【0016】実施例2

実施例1の炭酸カルシウム10gを炭酸ストロンチウム14.8gに変えた以外はすべて実施例1と同じ方法で実験を行った結果を表1に示した。

【0017】実施例3

実施例1の炭酸カルシウム10gを炭酸バリウム19.3gに変えた以外はすべて実施例1と同じ方法で実験を行った結果を表1に示した。

【0018】実施例4

実施例1のカルシウム原液50mlを同カルシウム原液40mlと実施例2のストロンチウム原液10mlの混合溶液に変えた以外はすべて実施例1と同じ方法で実験を行った結果を表1に示した。

【0019】比較例1

実施例1のニッケル原液25mlにα-アルミナ5.1gを加え、これをホットプレート上で良く攪拌しながら蒸発乾固させ、以降の焼成手順は実施例1と同じ方法で調製した触媒を用いて、実施例1と同じ方法で反応を行った。その結果を表1に示した。

【0020】比較例2

酸化カルシウム2.2g、酸化ストロンチウム1g、酸化チタン4g、酸化ニッケル0.8gを乳鉢で良く混合した後、850℃で10時間焼成した。この複合酸化物のX線回折図は、非常に弱いペロブスカイト型酸化物のパターンと、原料酸化物に帰属される複雑なパターンを示した。これを用いて実施例1と同じ操作で反応を行った。結果を表1に示した。

30 【0021】比較例3

実施例4と同じ方法で、ニッケル原液を用いないで触媒を調製し、実施例1と同じ方法で反応を行った。結果を表1に示した。

【0022】

【表1】

	メタン 転化率 (%)	二酸化炭素 転化率 (%)	一酸化炭素 収率 (%)	水素 収率 (%)	炭素量 (%)
実施例1	91.4	96.0	95.9	88.5	2.0
実施例2	94.6	96.5	95.5	88.5	1.3
実施例3	88.4	94.2	91.8	84.8	1.3
実施例4	92.2	97.3	94.8	89.8	3.4
比較例1	95.4	91.4	99.9	92.2	21.3
比較例2	8.3	13.9	13.2	4.5	—
比較例3	0.2	0.3	0.1	0.1	—

【0023】実施例5～8

\* 0時間反応した結果を表2に示した。

実施例4で調製した触媒300mgを用いた以外は実施

【0024】

例1と同じ反応条件で、20、50、100および15\*20 【表2】

	反応時間 (時間)	メタン 転化率 (%)	二酸化炭素 転化率 (%)	一酸化炭素 収率 (%)	水素 収率 (%)
実施例5	20	92.3	92.8	92.8	91.5
実施例6	50	92.4	92.9	92.9	90.7
実施例7	100	92.4	92.8	92.8	91.2
実施例8	150	92.1	91.1	91.5	91.3

【0025】実施例9

実施例4で調製した触媒150mgを用い、ガス流速がそれぞれメタン1.5l/時間、二酸化炭素1.5l/時間および窒素2.1l/時間の混合原料ガスを流しながら実施例1と同じ方法で反応を行った。結果を表3に示した。

※実施例9のガス流速をそれぞれメタン3l/時間、二酸化炭素3l/時間および窒素4.2l/時間に変えた以外は、実施例9と同じ方法で反応を行い結果を表3に示した。

【0027】

【表3】

【0026】実施例10

※

	メタン 転化率 (%)	二酸化炭素 転化率 (%)	一酸化炭素 収率 (%)	水素 収率 (%)
実施例9	89.7	92.7	92.3	84.2
実施例10	82.2	90.4	86.6	77.7

【0028】

【発明の効果】本発明により以下の効果を得ることができる。

(1) スチームリフォーミングに比較して、プラントを\*

\* 小型化できる。

(2) 触媒上への炭素の析出が抑制されて、触媒活性が長時間持続できる。

(3) 触媒コストが低い。

---

フロントページの続き

(72)発明者 清水 政男  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 浜川 聡  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 塩崎 竜二  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 鈴木 周  
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内